

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
17 janvier 2002 (17.01.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/04096 A1(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
B01D 53/047, C01B 3/56(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/02115

(22) Date de dépôt international : 2 juillet 2001 (02.07.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
00/08905 7 juillet 2000 (07.07.2000) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : CECA  
S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : LE BEC,  
Rémi [FR/FR]; F-64170 Labastide Cezeracq (FR).(74) Mandataire : TREUIL, Claude; Atofina, 4/8, cours  
Michelet - La Défense 10, F-92091 Paris La Défense (FR).(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii) pour les désignations suivantes AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US seulement

## Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR PURIFYING HYDROGEN-BASED GAS MIXTURES USING A CALCIUM X-ZEOLITE

(54) Titre : PROCEDE POUR LA PURIFICATION DE MELANGES GAZEUX A BASE D'HYDROGENE UTILISANT UNE ZEOLITE X AU CALCIUM

(57) Abstract: The invention concerns a method for purifying PSA-type gaseous hydrogen polluted with CO and N<sub>2</sub> which consists in passing the gas stream through an adsorption zone comprising at least an adsorbent based on 5A-zeolite and an adsorbent based on a calcium-exchanged X-zeolite. Said method is particularly efficient in terms of productivity and yield in purified hydrogen at moderate production price.(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de purification d'hydrogène gazeux pollué au moins par CO et N<sub>2</sub> de type PSA H<sub>2</sub> où l'on fait passer le flux gazeux à purifier au travers d'une zone d'adsorption comprenant au moins un adsorbant à base de zéolite 5A et un adsorbant à base de zéolite X échangée au calcium. Ce procédé est particulièrement efficace en termes de productivité et de rendement en hydrogène purifié pour un prix de revient modéré.

WO 02/04096 A1

WO 02/04096

PCT/FR01/02115

PROCEDE POUR LA PURIFICATION DE MELANGES GAZEUX A BASE D'HYDROGENE  
UTILISANT UNE ZEOLITE X AU CALCIUM

L'invention concerne un procédé pour la purification de mélanges gazeux à base d'hydrogène, pollués par du monoxyde de carbone et de l'azote et éventuellement diverses impuretés telles que le dioxyde de carbone, l'eau et les hydrocarbures linéaires, ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>. La production d'hydrogène de grande pureté est d'un grand intérêt sur le plan industriel, celui-ci étant largement utilisé dans de nombreux procédés de synthèse tels que l'hydrocraquage, la production de méthanol, la production d'oxoalcools et divers procédés d'isomérisation.

Le procédé de l'invention constitue un perfectionnement des procédés conventionnels de séparation de l'hydrogène de type PSA, ou procédés par adsorption par variation de la pression, utilisant des zéolites en tant qu'adsorbant. La purification de l'hydrogène par adsorption est un procédé industriel de grande importance : il s'agit de récupérer de l'hydrogène à partir d'un mélange gazeux provenant par exemple du reformage catalytique du gaz naturel, du craquage catalytique ou thermique, ou de l'hydrocraquage d'hydrocarbures. On applique le principe de l'adsorption modulée en pression (ci-après PSA, pour Pressure Swing Adsorption), principe initialement décrit par C.M. Skarstrom dans US 2.944.627 et dont la première installation industrielle datant de 1967 est décrite dans US 3.430.418.

Les procédés industriels de purification d'hydrogène par adsorption modulée en pression (PSA H<sub>2</sub>) utilisent plusieurs adsorbants ou colonnes contenant les adsorbants, remplis de façon identique, pour fonctionner en régime continu. En règle générale les adsorbants sont sélectionnés en fonction de leur facilité à adsorber et à désorber un ou plusieurs composés particuliers. Dans les procédés PSA, le choix des adsorbants est délicat et dépend notamment de la nature du mélange à traiter. Toutefois, dans la mesure où le mélange à purifier comprend généralement plus d'une impureté, il est souhaitable que l'adsorbant puisse adsorber puis désorber, non pas une seule, mais plusieurs de ces impuretés. Or, le profil et la sélectivité d'adsorption d'un constituant donné sont souvent influencés par la présence, dans le mélange gazeux, d'autres impuretés, et ceci, par exemple, en raison d'une éventuelle compétition ou d'un empoisonnement de l'adsorbant.

WO 02/04096

PCT/FR01/02115

Ces différentes considérations rendent compte de la complexité du problème de l'optimisation des procédés PSA par amélioration de l'adsorbant. Les critères à prendre en compte pour le choix de l'adsorbant sont sa capacité d'adsorption des différentes impuretés, sa sélectivité, sa résistance mécanique (le tassement de l'adsorbant devant être possible sur une certaine hauteur, sans écrasement) et la  
5 perte de charge occasionnée.

Lorsque le gaz à épurer contient plusieurs impuretés, il est souvent nécessaire d'envoyer le gaz à épurer sur un lit constitué non d'un seul mais de plusieurs adsorbants répartis dans la colonne sous forme de couches, de sorte que  
10 les impuretés s'adsorbent sélectivement sur les différents adsorbants selon leur affinité.

Les procédés PSA fonctionnent avec mise en œuvre de cycles de pression : Dans une première phase, le lit d'adsorbant assure la séparation d'au moins un constituant du mélange par adsorption d'au moins ce constituant sur le lit  
15 d'adsorbant. Dans une deuxième phase, l'adsorbant est régénéré par abaissement de la pression. A chaque nouveau cycle, il est donc essentiel que la désorption soit efficace et complète, de manière à retrouver un état régénéré identique à chaque nouveau cycle. Il est clair cependant que cette facilité à adsorber puis désorber un constituant particulier d'un mélange gazeux est fonction des conditions opératoires  
20 particulières du procédé PSA envisagé et notamment des conditions de températures et de pression.

De façon à optimiser les procédés PSA, les phases intermédiaires dites de décompression et de compression des différents lits d'adsorbant sont synchronisées : il est notamment avantageux d'introduire des étapes d'égalisation de  
25 pression entre deux lits d'adsorbant, l'un de ces deux lits étant en phase de décompression, l'autre en phase de recompression, ce qui permet une économie d'énergie. Ces différentes phases sont rendues possibles par un jeu de conduites et de vannes adéquates.

La capacité des lits d'adsorbant est limitée par la dimension maximale qui peut  
30 être utilisée soit à cause de la résistance mécanique des particules individuelles d'adsorbant, soit à cause de la dimension maximale qu'on peut utiliser pour l'expédition des récipients contenant les adsorbants. C'est pourquoi, le fonctionnement de quatre à douze lits d'adsorbants disposés en parallèle est courant dans les installations de PSA H<sub>2</sub> existantes.

WO 02/04096

PCT/FR01/02115

Le nombre minimum d'adsorbeurs dans les installations industrielles de PSA H<sub>2</sub> étant de quatre, on trouve :

- une colonne en phase d'adsorption,
- une colonne en phase de décompression, celle-ci pouvant fonctionner à co- ou contre-courant par rapport à la colonne en phase d'adsorption ; dans la pratique, le plus souvent à co-courant,
- une colonne en phase de purge (recyclage d'une partie de l'hydrogène purifié), celle-ci pouvant fonctionner à co- ou contre-courant par rapport à la colonne en phase d'adsorption ; dans la pratique, le plus souvent à contre-courant,
- une colonne en phase de recompression avec de l'hydrogène purifié, celle-ci pouvant fonctionner à co- ou contre-courant par rapport à la colonne en phase d'adsorption ; dans la pratique, le plus souvent à contre-courant.

A titre indicatif, la pression pour la phase d'adsorption est en le plus souvent comprise entre 2 à 5 MPa et la pression de purge (la plus basse) se situe typiquement vers 0,1 à 0,5 MPa.

Il existe de nombreuses combinaisons permettant d'optimiser le fonctionnement des procédés PSA H<sub>2</sub> : nombre d'adsorbeurs, plusieurs niveaux de pression d'équilibrage, etc ; dont on peut avoir un bon aperçu dans les publications de F.G. Wiessner (Gas separation and Purification 1988 vol2 sept p115) et de S. Sircar (Adsorption : Science and Technology, p285, 1989, A.E. Rodríguez et al. Ed.).

Concernant la production d'hydrogène à partir d'un mélange gazeux à base d'hydrogène contenant à titre d'impuretés CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, US 3.430.418 propose la combinaison de deux types d'adsorbant, le premier qui est un charbon actif assurant l'élimination de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, le second qui est une zéolite de type A au calcium permettant l'élimination de l'azote et du monoxyde de carbone. Jusqu'à une période récente, la plupart des installations industrielles de PSA H<sub>2</sub> existantes utilisaient une zéolite de type CaA, communément appelée 5A comme adsorbant destiné à adsorber à la fois CO et N<sub>2</sub>.

De façon à améliorer les performances des procédés PSA H<sub>2</sub>, et notamment, en vue d'obtenir un meilleur rendement en hydrogène, on a joué sur le nombre et la disposition des lits d'adsorbants fonctionnant en parallèle, US 4.381.189 et FR 2.330.433 illustrent une telle démarche.

WO 02/04096

PCT/FR01/02115

US 4.477.267 a proposé de remplacer la zéolite 5A par une zéolite de type CaX et a montré que l'on obtient ainsi une légère amélioration de la pureté en hydrogène.

Pour ce qui concerne les installations industrielles PSA H<sub>2</sub> existantes, on rencontre souvent des lits d'adsorbant comprenant d'abord une première couche d'alumine et/ou de gel de silice destinée à piéger l'eau et les hydrocarbures lourds, puis une couche de charbon actif destinée à piéger le CO<sub>2</sub>, le méthane et quelques hydrocarbures légers, enfin une couche de tamis moléculaire ou zéolite afin de piéger le monoxyde de carbone et l'azote. La proportion de chaque couche dépend de la composition du gaz à épurer et des conditions opératoires du procédé ; voir par exemple la publication de C.-H. Lee et al., AIChE Journal, March 1999, Vol.45, N°3, p 535.

WO 97/45363 décrit l'association d'un adsorbant de type gel de silice, charbon actif qui permet l'élimination d'impuretés telles que le dioxyde de carbone, des hydrocarbures linéaires, ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> et d'une zéolite de type faujasite de rapport Si/Al inférieur à 1,5 échangée à au moins 80% au lithium destinée à adsorber le monoxyde de carbone et l'azote en lieu et place d'une zéolite 5A ; cette association permet une augmentation significative du rendement et de la productivité en hydrogène.

EP 855.209 décrit l'utilisation, en lieu et place du tamis moléculaire 5A destiné à adsorber CO et N<sub>2</sub>, d'une zéolite de type faujasite de rapport Si/Al compris entre 1 et 1,5 échangée à au moins 85% en lithium ou lithium + calcium avec un rapport molaire Li/ Li+Ca  $\geq 0,7$ .

Ces solutions techniques proposées dans WO 97/45363 et EP 855.209, quoique plus efficaces en termes de productivité et de rendement en hydrogène purifié que les systèmes classiques mettant en œuvre une zéolite 5A, sont particulièrement onéreuses étant donné d'une part le coût élevé des zéolites échangées au lithium et d'autre part leur difficulté de fabrication par rapport au faible coût et à la facilité de fabrication d'une zéolite de type 5 A.

La présente invention constitue un perfectionnement d'ordre technico-économique des procédés PSA H<sub>2</sub> de l'art antérieur de purification de mélanges gazeux à base d'hydrogène, pollués par du monoxyde de carbone et de l'azote, et éventuellement par d'autres impuretés telles que le dioxyde de carbone, l'eau et les hydrocarbures linéaires, ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>.

WO 02/04096

PCT/FR01/02115

Le procédé PSA H<sub>2</sub> selon l'invention est caractérisé en ce que chaque lit d'adsorbant est soumis à la succession de cycles de traitement comprenant les étapes consistant à :

5 a) faire passer un mélange gazeux à base d'hydrogène pollué par du monoxyde de carbone et de l'azote et renfermant éventuellement au moins une autre impureté telle que le dioxyde de carbone, l'eau, les hydrocarbures en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> dans une zone d'adsorption comprenant :

- éventuellement au moins un premier lit d'adsorbant constitué d'un ou plusieurs adsorbant sélectifs d'impuretés telles que le dioxyde de carbone, les 10 hydrocarbures en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, saturés ou non, linéaires, ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés, du type méthane, éthane, butane, propane, benzène, toluène ou xylène, l'eau,

- un second adsorbant susceptible d'adsorber sélectivement le monoxyde de carbone, qui est de préférence une zéolite du type A dont au moins 35% et 15 avantageusement au moins 60 % des sites échangeables sont occupés par des ions calcium,

- un troisième adsorbant susceptible d'adsorber sélectivement l'azote qui est une zéolite X du type faujasite de rapport Si/Al est inférieur à 2, de préférence voisin de 1 appelée communément zéolite LSX (pour Low Silica X traduit par zéolite X à 20 faible taux de silice), dont au moins 60% et de préférence au moins 80 % des sites échangeables sont occupés par des ions calcium et éventuellement lithium ;

b) désorber le monoxyde de carbone, l'azote et le(s) éventuelle(s) autre(s) impureté(s) adsorbée(s) sur les adsorbants par instauration d'un gradient de pression et abaissement progressif de la pression dans ladite zone d'adsorption de façon à 25 récupérer le monoxyde de carbone, l'azote et l(es) éventuelle(s) autre(s) impureté(s) par l'entrée de ladite zone d'adsorption, cette étape pouvant être complétée par une phase de purge consistant à recycler une partie de l'hydrogène purifié ; et

c) remonter en pression ladite zone d'adsorption par introduction d'un courant d'hydrogène pur par la sortie de la zone d'adsorption.

30 Ainsi, chaque lit d'adsorbant est soumis à un cycle de traitement comprenant une première phase de production d'hydrogène, une seconde phase de décompression et une troisième phase de recompression.

Selon un mode de réalisation préféré, le mélange gazeux contient, outre de l'hydrogène, du monoxyde de carbone et de l'azote, au moins du dioxyde de carbone

WO 02/04096

PCT/FR01/02115

et du méthane. A titre d'exemple de tels mélanges gazeux, on citera tout particulièrement les mélanges gazeux issus d'unités de craquage catalytique, d'unités de craquage thermique, d'unités de reformage catalytique ou d'unités d'hydrotraitement. Le procédé de la présente invention concerne tout  
5 particulièrement la purification d'hydrogène issu du reformage de gaz naturel, dont la composition molaire en impuretés est la suivante environ 20% en CO<sub>2</sub>, 5% en CO, 5% en CH<sub>4</sub>, et environ 5% en N<sub>2</sub>, ainsi que des traces d'eau et quelques hydrocarbures.

La pureté de l'hydrogène obtenu selon le procédé de l'invention peut atteindre  
10 99,999%, lorsque le mélange gazeux à purifier comprend plus de 45% en moles d'hydrogène gazeux.

La purification d'un mélange gazeux contenant moins de 45% en moles d'hydrogène gazeux n'est pas souhaitable, dans la mesure où cela nécessite une quantité excessive d'adsorbant et une taille démesurée des installations industrielles  
15 de façon à pouvoir atteindre une pureté acceptable. Il est clair que plus la proportion d'hydrogène dans le mélange gazeux de départ est importante, plus l'hydrogène récupéré en sortie de la zone d'adsorption sera pur. On optera, de préférence, pour la purification d'un mélange gazeux contenant plus de 70% en moles d'hydrogène.

En ajustant les conditions opératoires des étapes a) à c), on améliore non  
20 seulement le rendement et la productivité mais aussi la pureté de l'hydrogène récupéré en sortie. En règle générale, dans le cadre du procédé de l'invention, la zone d'adsorption est maintenue à une pression comprise entre 0,5 et 7 MPa, lors de la mise en contact du mélange gazeux à purifier avec lesdits premier (éventuel) et second adsorbants. Cependant une pression supérieure ne nuit pas à la conduite de  
25 la purification. Toutefois, dans un souci d'économie d'énergie et en raison du coût élevé d'installations résistant à la pression, on évite généralement les pressions situées au-dessus de 7 MPa. Des pressions inférieures à 0,5 MPa ne sont habituellement pas mises en œuvre pour la production d'hydrogène par adsorption des impuretés sur un lit d'adsorbant, et ceci pour des raisons d'efficacité. De  
30 préférence, la pression régnant dans la zone d'adsorption sera maintenue à une valeur inférieure à 5 MPa, mieux encore inférieure à 3 MPa. De même, la zone d'adsorption est maintenue, de préférence, au-dessus de 0,5 MPa, préférentiellement, au-dessus de 1,5 MPa.

WO 02/04096

PCT/FR01/02115

La température du mélange gazeux entrant et de la zone d'adsorption n'est pas déterminante et est généralement maintenue constante pendant la phase d'adsorption des impuretés. D'ordinaire cette température est comprise entre 0 et 80°C, préférablement entre 20 et 50°C pendant l'adsorption.

5 La présente invention s'applique à tout type de procédé PSA pour la purification de l'hydrogène et ainsi toute modification de paramètre tel que niveau de pression, taux de purge, etc, visant à améliorer les performances du procédé pouvant se combiner avec les caractéristiques essentielles du procédé selon l'invention exposées précédemment.

10 La présente invention peut s'appliquer soit lors de la conception d'une nouvelle installation PSA pour la purification de l'hydrogène, ce qui permet, par rapport à une installation industrielle de l'art antérieur fonctionnant avec la même productivité en hydrogène, une diminution de la taille des colonnes (donc une diminution de l'investissement), soit dans le cas du remplacement des adsorbants  
15 des colonnes d'une installation industrielle existante par les adsorbants de la présente invention, une amélioration notable de la productivité.

Dans la zone d'adsorption, les 1<sup>er</sup>, 2<sup>nd</sup> et 3<sup>ème</sup> adsorbants sont disposés de telle sorte que le mélange gazeux traverse d'abord l'éventuel 1<sup>er</sup> adsorbant, sélectif au moins d'impuretés telles que le dioxyde de carbone, les hydrocarbures en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>,  
20 puis le 2<sup>nd</sup> adsorbant, sélectif au moins du CO, enfin le 3<sup>ème</sup> adsorbant, sélectif au moins de l'azote, pendant les étapes d'adsorption.

Comme adsorbant sélectif au moins du dioxyde de carbone et des hydrocarbures en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> (1<sup>er</sup> adsorbant éventuel), on peut utiliser du charbon actif, de l'alumine, du gel de silice ou un mélange de ces différents adsorbants dans une  
25 proportion quelconque. Lorsque l'on choisit un tel mélange, on peut disposer les différents constituants du mélange soit sous forme de mélange à sec ou dry-blend soit de manière préférentielle sous forme de couches séparées de façon à ce que le mélange gazeux vienne successivement au contact de chacune des couches.

Les gels de silice utilisables selon l'invention sont les plus couramment utilisés  
30 dans les installations industrielles de PSA H<sub>2</sub> pour adsorber de l'eau et des hydrocarbures. Ces gels sont disponibles dans le commerce notamment auprès de SOLVAY (gels sorbead).

Les charbons actifs sont par exemple commercialisés par les sociétés CECA, NORIT, CARBOTECH, PICA ou CHEMVIRON.



WO 02/04096

PCT/FR01/02115

Selon l'invention, les zéolites A et X (respectivement 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> adsorbant) peuvent être sous forme de poudres cristallines ou d'agglomérats, cette dernière forme étant préférée car elle permet d'éviter les pertes de charge lors de manipulation desdits adsorbants lors des étapes de chargement et de déchargement des colonnes des installations industrielles. Les agglomérats de zéolites sont obtenus de façon conventionnelle par mise en œuvre de procédés classiques d'agglomération. La zéolite agglomérée peut, par exemple, être préparée par mélange d'une poudre cristalline de zéolite avec de l'eau et un liant (généralement également sous forme de poudre), puis pulvérisation de ce mélange sur des agglomérats de zéolites jouant le rôle de germe d'agglomération. Pendant la pulvérisation les agglomérats de zéolite sont soumis à une rotation continue sur eux-mêmes. Ceci peut être réalisé en disposant les agglomérats dans un réacteur en rotation sur lui-même autour d'un axe de rotation, ledit axe de rotation étant préférablement incliné par rapport à la direction verticale. Par ce procédé, couramment désigné dans la technique par procédé « boule de neige » on obtient des agglomérats sous forme de billes. Les agglomérats ainsi obtenus sont ensuite soumis à une cuisson à une température comprise entre environ 400 et 700°C. Comme exemples de liant, on peut citer les argiles telles que le kaolin, la silice et/ou l'alumine.

La zéolite agglomérée ainsi obtenue, laquelle comprend un liant, peut servir à la préparation de zéolite agglomérée à faible taux de liant également utilisable dans le procédé de l'invention. De tels agglomérats zéolitiques à faible taux de liant sont obtenus selon des techniques connues de l'homme de l'art, tels que la zéolitisation du liant. Un exemple de préparation d'une zéolite à liant zéolitisé est décrit dans EP 893.157 dont l'enseignement est incorporé par référence.

Les zéolites A et X sont synthétisées généralement sous forme sodium, i-e la majorité de leurs sites échangeables est occupée par des ions sodium ; pour que ces zéolites sodium soient utilisables en tant que 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> adsorbants, il est nécessaire de les soumettre à un traitement supplémentaire, dans le cas de zéolite sous forme d'agglomérats avant ou après l'étape d'agglomération, visant à introduire des cations calcium ou (calcium et lithium) au sein du réseau cristallin. Ceci est réalisé par échange d'ions : une partie des cations Na<sup>+</sup> et/ou des autres cations M<sup>+</sup> initialement contenus dans le réseau cristallin de la zéolite étant échangée par des cations calcium ou par des cations calcium et lithium, dans ce cas, soit par échange

WO 02/04096

PCT/FR01/02115

simultané d'ions calcium et lithium soit par échange d'un type de cation puis de l'autre.

Avant utilisation des zéolites A et X, une activation de celles-ci est nécessaire. Selon l'invention, on entend par activation d'une zéolite sa déshydratation, c'est-à-dire l'élimination de l'eau d'hydratation contenue dans la zéolite. En règle générale, on fait en sorte que la pression partielle de l'eau dans le gaz au contact de la zéolite soit inférieure à environ 40 kPa, de préférence 10 kPa après activation. Les procédés d'activation des zéolites sont connus en soi. L'une de ces méthodes consiste à soumettre la zéolite à une pression comprise entre environ 10 kPa à 1 MPa tout en faisant passer un courant d'un gaz inerte au travers de l'adsorbant sous forme de lit constitué de ladite zéolite et tout en chauffant ladite zéolite jusqu'à une température comprise entre 300 et 650°C à une vitesse de montée en température d'environ 0,1 à 40°C par minute. En variante, on peut activer la zéolite en la maintenant sous un vide d'environ 10 kPa ou inférieur tout en chauffant la zéolite jusqu'à une température d'environ 300 à 650°C sans qu'il ne soit nécessaire de recourir au balayage par un gaz inerte. Une autre alternative consiste à activer la zéolite par un procédé utilisant des micro-ondes, tel que décrit par exemple dans US 4.322.394.

Des modes opératoires détaillés de synthèse de zéolite CaX et CaLSX agglomérées ou non sont exposés dans la description de EP 486.384 et de synthèse d'une zéolite CaLiLSX dans la description de EP 855.209 dont les enseignements sont incorporés ici par référence tout en ne constituant pas une limitation de l'invention. La demanderesse préfère, en tant que 3<sup>ème</sup> adsorbant les zéolites dont le rapport du taux d'échange en calcium sur la somme des taux d'échange en calcium et lithium :  $\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Li})$  est supérieur ou égal à 0,7, et avantageusement voisin de 1.

Pour la mise en œuvre du lit d'adsorbant, on peut a priori combiner les premier (éventuel), second et troisième adsorbants dans un rapport pondéral quelconque. L'homme du métier adaptera sans difficulté particulière les quantités respectives des divers adsorbants, de préférence en fonction notamment de la quantité respective de chaque impureté et de la capacité d'adsorption de l'adsorbant susceptible de l'adsorber sélectivement.

#### Exemples

Dans les exemples qui suivent, la productivité du procédé PSA est définie comme le rapport du volume d'hydrogène produit, mesuré dans les conditions normales de température et de pression, par unité de temps et par volume

WO 02/04096

PCT/FR01/02115

d'adsorbant. Le rendement est défini comme le rapport du volume d'hydrogène pur produit, mesuré dans les conditions normales de pression et de température, par le volume d'hydrogène contenu dans le gaz à purifier, également mesuré dans les conditions normales de pression et de température.

- 5 On utilise une installation de type PSA à 4 colonnes :
- une colonne en phase d'adsorption,
  - une colonne en phase de décompression, à co-courant par rapport à la phase d'adsorption,
  - une colonne en phase de purge par recyclage de 20 % en volume de l'hydrogène purifié, à contre-courant par rapport à la phase d'adsorption,
  - 10 - une colonne en phase de recompression, à contre-courant par rapport à la phase d'adsorption avec de l'hydrogène purifié.

Chaque colonne passe d'une phase à l'autre dans l'ordre indiqué ci-dessus, chaque phase durant 3 min. La pression haute est de 2,5 MPa, la pression basse de 0,3 MPa.

15 Le gaz à épurer a la composition molaire suivante : 5% CO, 5% N<sub>2</sub>, 90% H<sub>2</sub>. On prend comme base un gaz qui aurait donc déjà été épuré par passage sur les couches préliminaires d'alumine, de gel de silice et/ou de charbon actif (éventuel 1<sup>er</sup> adsorbant).

20 Dans chaque colonne, on remplit un même volume V d'adsorbant, ou de 2 adsorbants qui sont des zéolites agglomérées avec 20 % en poids de liant argileux, CaA, CaLSX et LiLSX de taux d'échange respectivement en calcium à 84 % et 97 % en lithium dont les densités de remplissage sont :

	- zéolite 5A	0,72
25	- zéolite CaLSX	0,66
	- zéolite LiLSX	0,63

Lorsqu'on installe un même volume de tamis, on aura une masse plus grande de tamis moléculaire 5A, environ 9% de plus, par rapport aux tamis LSX.

30 Dans le tableau ci-dessous sont indiquées les capacités d'adsorption, exprimées en mol/kg, à 25 °C sous une pression de 0,1 MPa de CO ou N<sub>2</sub> de ces 3 zéolites agglomérées,

WO 02/04096

PCT/FR01/02115

Zéolite agglomérée	CaA	CaLSX	LiLSX
Capacité d'adsorption de N <sub>2</sub>	0,4	0,95	0,81
Capacité d'adsorption de CO	1	1,7	2,1

Exemple 1

Les 4 colonnes sont remplies avec un seul adsorbant qui est la zéolite 5A agglomérée définie ci-dessus. On fait fonctionner l'installation pendant plusieurs cycles jusqu'à atteindre un régime stationnaire, à savoir une pureté et un rendement constants en hydrogène. On en déduit la productivité obtenue pour cet adsorbant, calculée selon la définition précédente.

Pour une pureté de 99,999% en hydrogène produit et un rendement de 80 %, on fixe la valeur de la productivité relative de cette zéolite à 100 qui servira de base comparative avec les zéolites des exemples suivants.

Exemple 2

Les 4 colonnes sont remplies avec un seul adsorbant qui est la zéolite CaLSX agglomérée définie ci-dessus. Comme à l'exemple 1, on fait fonctionner l'installation pendant plusieurs cycles jusqu'à atteindre un régime stationnaire.

Pour une pureté de 99,999% en hydrogène produit et un rendement de 80%, on obtient une productivité relative de 101, c'est-à-dire une amélioration très faible par rapport au tamis moléculaire 5A de l'exemple 1. Bien que les capacités d'adsorption en N<sub>2</sub> et en CO de la zéolite CaLSX soient nettement plus élevées que celles de la zéolite CaA (voir tableau ci-dessus) il n'en résulte pas une amélioration réelle des performances.

Exemple 3

Les 4 colonnes sont remplies par un lit mixte de 2 adsorbants :

la 1<sup>ère</sup> couche est constituée de la zéolite 5A de l'exemple 1 et occupe 65% du volume total de chacune des colonnes,

la 2<sup>nde</sup> couche est constituée de la zéolite CaLSX de l'exemple 2 et occupe 35% du volume total de chacune des colonnes.

Comme à l'exemple 1, on fait fonctionner l'installation pendant plusieurs cycles jusqu'à atteindre un régime stationnaire étant précisé que pendant les phases

WO 02/04096

PCT/FR01/02115

d'adsorption, les gaz passent d'abord sur la couche de zéolite 5A, puis sur celle de CaLSX.

Pour une pureté de 99,999 % en hydrogène produit et un rendement de 80%, on obtient une productivité relative de 135, c'est-à-dire une amélioration très nette par rapport aux adsorbants des exemples 1 et 2.

L'association selon le procédé de l'invention d'une zéolite 5A et d'une zéolite CaLSX conduit à une amélioration très significative des performances, impossible à prévoir au vu des résultats obtenus pour les adsorbants des exemples 1 et 2 précédents.

10

#### Exemple 4

Les 4 colonnes sont remplies par un lit mixte de 2 adsorbants :

la 1<sup>ère</sup> couche est constituée de la zéolite 5A de l'exemple 1 et occupe 65% du volume V total de chacune des colonnes,

la 2<sup>nde</sup> couche est constituée de la zéolite LiLSX définie précédemment et occupe 35% du volume V total de chacune des colonnes.

Comme à l'exemple 1, on fait fonctionner l'installation pendant plusieurs cycles jusqu'à atteindre un régime stationnaire étant précisé que pendant les phases d'adsorption, les gaz passent d'abord sur la couche de zéolite 5A, puis sur celle de LiLSX.

Pour une pureté de 99,999% en hydrogène produit et un rendement de 80%, on obtient une productivité relative de 142, c'est-à-dire une amélioration très nette par rapport aux exemples 1 et 2, et une légère augmentation par rapport à l'exemple 3.

Cependant, d'un point de vue économique, la solution indiquée dans l'exemple 3 est nettement plus intéressante pour l'opérateur industriel étant donné le coût élevé d'une zéolite échangée au lithium par rapport au coût plus modéré d'une zéolite échangé au calcium.

WO 02/04096

PCT/FR01/02115

### Revendications

1. Procédé de purification de mélange gazeux à base d'hydrogène pollué par du monoxyde de carbone et de l'azote et renfermant éventuellement au moins une autre impureté telle que le dioxyde de carbone, l'eau, les hydrocarbures en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> de type adsorption modulée en pression ou PSA, comprenant une succession de cycles de traitement comprenant les étapes suivantes :

a) faire passer ledit mélange gazeux à base d'hydrogène pollué par du monoxyde de carbone et de l'azote et renfermant éventuellement au moins une autre impureté telle que le dioxyde de carbone, l'eau, les hydrocarbures en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> dans une zone d'adsorption comprenant :

- éventuellement au moins un premier lit d'adsorbant constitué d'un ou plusieurs adsorbants sélectifs d'impuretés telles que le dioxyde de carbone, les hydrocarbures en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, saturés ou non, linéaires, ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés, du type méthane, éthane, butane, propane, benzène, toluène ou xylène, l'eau,

- un second adsorbant susceptible d'adsorber sélectivement le monoxyde de carbone, qui est de préférence une zéolite du type A dont au moins 35% et avantageusement au moins 60 % des sites échangeables sont occupés par des ions calcium,

- un troisième adsorbant susceptible d'adsorber sélectivement l'azote qui est une zéolite X du type faujasite de rapport Si/Al est inférieur à 2, de préférence voisin de 1 appelée communément zéolite LSX (pour Low Silica X traduit par zéolite X à faible taux de silice), dont au moins 60% et de préférence au moins 80 % des sites échangeables sont occupés par des ions calcium et éventuellement lithium ;

b) désorber le monoxyde de carbone, l'azote et le(s) éventuelle(s) autre(s) impureté(s) adsorbée(s) sur les adsorbants par instauration d'un gradient de pression et abaissement progressif de la pression dans ladite zone d'adsorption de façon à récupérer le monoxyde de carbone, l'azote et l(es) éventuelle(s) autre(s) impureté(s) par l'entrée de ladite zone d'adsorption, et

c) remonter en pression ladite zone d'adsorption par introduction d'un courant d'hydrogène pur par la sortie de la zone d'adsorption.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend des phases intermédiaires dites d'équilibrage entre deux lits d'adsorbant : l'un de ces deux lits étant en phase de décompression, l'autre en phase de recompression.

WO 02/04096

PCT/FR01/02115

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'étape de désorption b) est complétée par une phase de purge consistant à recycler une partie de l'hydrogène purifié.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les zéolites des 2<sup>nd</sup> et/ou 3<sup>ème</sup> adsorbants sont agglomérées avec un liant.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de zéolitisation du ou des liants avec lequel sont agglomérées les zéolites des 2<sup>nd</sup> et/ou 3<sup>ème</sup> adsorbants.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le 1<sup>er</sup> lit d'adsorbant comprend du charbon actif, de l'alumine, du gel de silice, seuls, en mélange sous forme de dry-blend ou de manière préférentielle sous forme de couches séparées.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la zéolite du 3<sup>ème</sup> lit d'adsorbant est telle que le rapport du taux d'échange en calcium sur la somme des taux d'échange en calcium et lithium :  $\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Li})$  est supérieur ou égal à 0,7, et avantageusement voisin de 1.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/02115

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 B01D53/047 C01B3/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 97 45363 A (AIR LIQUIDE ; JUTARD JEROME (FR); BOMARD OLIVIER (FR); MOREAU SERGE) 4 December 1997 (1997-12-04) cited in the application claims 1,7,10	1-7
Y	EP 0 893 157 A (CECA SA) 27 January 1999 (1999-01-27) cited in the application claims 6,8,12; example 6	1-7
A	EP 0 548 755 A (AIR PROD & CHEM) 30 June 1993 (1993-06-30) claims 1-5,10; example 3	1-7
A	US 3 150 942 A (CHEMICAL CONSTRUCTION COMPANY) 29 September 1964 (1964-09-29) claim 1	1-7
	---	
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 November 2001

Date of mailing of the international search report

08/11/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Faria, C



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/02115

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 413 625 A (CHAO CHIEN C ET AL) 9 May 1995 (1995-05-09) claim 1  -----	1-7

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/02115

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9745363	A	04-12-1997	FR 2749004 A1 AU 3035997 A DE 69700400 D1 DE 69700400 T2 EP 0840708 A1 WO 9745363 A1 US 5912422 A	28-11-1997 05-01-1998 16-09-1999 23-03-2000 13-05-1998 04-12-1997 15-06-1999
EP 0893157	A	27-01-1999	FR 2766476 A1 CA 2242621 A1 CN 1211468 A EP 0893157 A1 IL 125359 A JP 11076810 A	29-01-1999 22-01-1999 24-03-1999 27-01-1999 06-12-2000 23-03-1999
EP 0548755	A	30-06-1993	US 5152813 A CA 2085180 A1 DE 69205137 D1 DE 69205137 T2 EP 0548755 A1 JP 2048208 C JP 6198115 A JP 7057300 B	06-10-1992 21-06-1993 02-11-1995 29-02-1996 30-06-1993 25-04-1996 19-07-1994 21-06-1995
US 3150942	A	29-09-1964	NONE	
US 5413625	A	09-05-1995	US 5174979 A	29-12-1992

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 01/02115

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 B01D53/047 C01B3/56

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01D C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 97 45363 A (AIR LIQUIDE ; JUTARD JEROME (FR); BOMARD OLIVIER (FR); MOREAU SERGE) 4 décembre 1997 (1997-12-04) cité dans la demande revendications 1,7,10	1-7
Y	EP 0 893 157 A (CECA SA) 27 janvier 1999 (1999-01-27) cité dans la demande revendications 6,8,12; exemple 6	1-7
A	EP 0 548 755 A (AIR PROD & CHEM) 30 juin 1993 (1993-06-30) revendications 1-5,10; exemple 3	1-7
A	US 3 150 942 A (CHEMICAL CONSTRUCTION COMPANY) 29 septembre 1964 (1964-09-29) revendication 1	1-7
	-/-	



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

## \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

1 novembre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

08/11/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Faria, C

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 01/02115

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 413 625 A (CHAO CHIEN C ET AL) 9 mai 1995 (1995-05-09) revendication 1 -----	1-7

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 01/02115

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9745363	A	04-12-1997	FR 2749004 A1	28-11-1997
			AU 3035997 A	05-01-1998
			DE 69700400 D1	16-09-1999
			DE 69700400 T2	23-03-2000
			EP 0840708 A1	13-05-1998
			WO 9745363 A1	04-12-1997
			US 5912422 A	15-06-1999
EP 0893157	A	27-01-1999	FR 2766476 A1	29-01-1999
			CA 2242621 A1	22-01-1999
			CN 1211468 A	24-03-1999
			EP 0893157 A1	27-01-1999
			IL 125359 A	06-12-2000
			JP 11076810 A	23-03-1999
EP 0548755	A	30-06-1993	US 5152813 A	06-10-1992
			CA 2085180 A1	21-06-1993
			DE 69205137 D1	02-11-1995
			DE 69205137 T2	29-02-1996
			EP 0548755 A1	30-06-1993
			JP 2048208 C	25-04-1996
			JP 6198115 A	19-07-1994
			JP 7057300 B	21-06-1995
US 3150942	A	29-09-1964	AUCUN	
US 5413625	A	09-05-1995	US 5174979 A	29-12-1992